(3) 目盛校正方法

ゼロガス、スパンガスによる目盛校正は次の手順により行う。なお、低濃度測定においては、ゼロ校正は少なくとも１週間ごとに行う必要があるので自動化されていることが望ましい。

ア　ゼロ校正

ゼロガスを導入して記録計等でゼロ点が十分安定したことを確認した後、ゼロ校正を行う。

イ　スパン校正

最大目盛値の 90%付近のスパンガスを導入し、記録計等で指示値が十分安定したことを確認した後、スパン校正を行う。

ウ　校正値の確認

前回校正を行った時と比較し、目安としてゼロ点で±４ ppb、スパンで±４％を超える偏差が認められるかどうかを確認する。目安を超える偏差が確認された場合には、各部の清掃・交換、漏れ試験及び試料大気流量の確認等の整備を行う。また、前回校正を行った時以降の測定値の棄却等の必要性について検討を行う。整備終了後、ゼロガス及びスパンガスを約１０分間交互に３回程度導入して繰返し性を確認し、再度目盛校正を行う。

(4) 直線性の確認

測定機の目盛校正は通常ゼロ点、スパンで行われているが、その間の目盛について直線性の確認を行う必要がある。定期点検時等にゼロ点、スパン校正後その中間付近の濃度の標準ガス（例えば最大目盛値の 25%, 50%, 75%付近）を導入し、それぞれの濃度における指示値と設定濃度からの偏差を求め、最大目盛値の±4%以内であることを確認する。

(5) コンバータ効率の確認

コンバータ効率の試験は JIS B7953 により行い、その効率が 95%以上となっていることを確認する。方法は測定レンジの 80%付近に相当する濃度の一酸化窒素及びこれをオゾン又は酸素で酸化して得られた二酸化窒素を用いて、測定機の窒素酸化物測定系、一酸化窒素測定系のそれぞれで測定値を求め、コンバータ効率を算出する。校正用ガス調製装置の酸化の方式によって気相滴定法と酸素酸化法がある。

ア　ゼロガス、一酸化窒素スパンガスを測定機に導入し、窒素酸化物、一酸化窒素各測定系のゼロ点、スパン調整を行う。

イ　校正用ガス調製装置を用いて、測定機の一酸化窒素測定系に一酸化窒素ガスを導入し、指示値が約 80%を示すように濃度を調整する。このときの指示値をＡとする。

ウ　オゾン又は酸素を添加し、一酸化窒素を二酸化窒素に酸化する。このときの指示値がレンジの約 10%となるように、添加量を調整する。このときの指示値をＢとする。

エ　測定機の測定系を窒素酸化物系に切換える。このときの指示値をＣとする。

オ　コンバータ効率を次式により算出する。

$$\text{コンバータ効率}(\%) = \frac{C-B}{A-B} \times 100$$

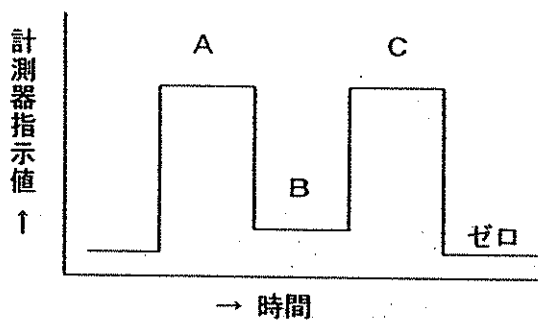

図２－３

2.6 測定上の注意事項

(1)干渉成分

二酸化窒素測定上の干渉成分として、一酸化窒素、二酸化窒素以外の窒素化合物がある。

二酸化窒素を測定するために、$NO_2 \rightarrow NO$コンバータを用いるので、光化学反応によって生成するペルオキシアシルナイトラート、有機性硝酸及び亜硝酸化合物等の窒素化合物が一酸化窒素に変換されることが考えられる。コンバータの種類によっても変換率は異なるが、ペルオキシアシルナイトラート、硝酸エチルは100%近く応答するとのA.Winerらの報告（1974年）がある。これらの二酸化窒素以外の窒素化合物の測定干渉を除く方法は未だない。光化学反応でのペルオキシアシルナイトラートの生成はオゾンに比べて僅かと考えられるが、場合によっては二酸化窒素の測定値に影響を与える可能性があるので、周辺状況等に注意する必要がある。

また、コンバータ使用温度、触媒によっては、次式によってアンモニアが酸化される。

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

特にコンバータ温度が400℃以上になるとその影響は大きくなる。このため、コンバータは400℃以下で使用する。通常の条件下ではアンモニアの影響は無視できると考えられる。しかし、コンバータ材質がステンレス鋼の場合、低温度領域では二酸化窒素と一酸化窒素の平衡が酸素によって影響を受けることから、現在は主として化学反応コンバータとしてグラファイトカーボン等の炭素系のものが使われている。炭素系コンバータは通常 300℃以下で使用され、上記反応は無視できる。ただし、炭素系コンバータは次式により次第に消耗するので定期的に交換する必要がある。

$$2NO_2 + C \rightarrow 2NO + CO_2$$

JISではアンモニアを用いて、この干渉について試験することになっている。400℃以上のコンバータを使用している場合には発生源等周辺状況に注意する必要がある。

化学発光方式のその他の干渉成分として水分、二酸化炭素がある。

水分は一酸化窒素とオゾンの反応による化学発光にクエンチングを起こす成分であり、測定値に負の干渉をする。クエンチングの影響度は反応室内の圧力、流量により変わるが、目盛校正用ガス中の水分と測定時の水分条件とに著しい差がある場合には、測定値に影響することになる。このため、測定機には試料中の水分を一定にするための半透膜除湿器、調湿器等が装着され、水分の影響度合（25℃、相対湿度 80%の水分の存在下で生じた見かけ上の一酸化窒素濃度の低下量）は 4.0%以下にされている。なお、水分影響試験のために導入ガスを加湿する場合には、ガスの体積流量が水蒸気分圧だけ増加し、一酸化窒素の濃度が低くなるので、この分圧を補正する必要がある。

水分と同様に二酸化炭素もクエンチングを起こす。通常の条件下では二酸化炭素の干渉は無視できるが、二酸化炭素濃度が数%以上と高く、変動のある条件下の測定には注意が必要である。

(2)試料大気採取部

試料大気採取部には、除じんフィルターとして、窒素酸化物の吸着の少ない四ふっ化エチレンろ紙を用いる。なお、圧力変動は測定値に影響するので粉じん等による目詰まりに注意する必要がある。2週間に1回の交換を目安として、粉じん濃度の高い地域、又は時期においては、その度合いに応じて交換回数を増やす。

(3)試料大気採取流量の制御

乾式二酸化窒素自動測定機においては、反応槽内の圧力を一定に保つように流量制御が行われ、設定流量が保持される。流量変動は感度に影響するが、動的校正の際と同じ条件で測定を行う限りは問題はない。流量安定化のため流路に毛細管等が挿入されているが、大気中のタール等が毛細管内に付着することにより流量が低下することがある。このような現象がしばしば発生するようであれば、毛細管の洗浄周期の変更や、スクラバーの付加等の対策を実施する必要がある。

(4)コンバータ効率の補正

最近、コンバータ効率の補正機能を持った自動測定機がある。しかし、コンバータ効率の性能仕様は95%以上であり、各種試験結果では97%以上の性能がある。従って、通常の測定ではコンバータ効率は1.0とみなせるので補正は不要である。

(5)周囲温度変化の影響

乾式自動測定機は一般的に 0～40℃の周囲温度で使用可能であり、湿式自動測定機と比較すると周囲温度変化の影響は小さい。ただし、急激な温度変化(1日において10℃以上)や高温・低温での連続使用(35℃以上、5℃以下)は避けることが望ましい。

2.7 点検要領

測定機を常に最良の状態に維持し、精度高い測定値を得るためには、適切な保守管理が必要である。使用する測定機の測定原理、構造、特徴はもとより、測定局の周辺環境を調査し、測定条件を十分理解した上で保守管理を実施すれば、性能を長期にわたり最大限に維持できる。また、不具合を早期に発見し対応することにより、無用な欠測や故障を未然に防止することができる。一般的な保守点検要領は表2-2に示すが、詳細は測定局の設置条件及び測定機ごとの取扱説明書等を参考にして、点検項目、周期等を適切に決める。

(1)記録の確認

1.7 二酸化硫黄自動測定機に準ずる。

(2)試料大気採取流量の確認

1.7 二酸化硫黄自動測定機に準ずる。

(3)コンバータの交換

通常の測定ではコンバータ触媒の交換は1年に1回が目安になる。ただし、二酸化窒素が高濃度の地域では交換周期が短くなるので注意が必要である。このため、適宜コンバータの変換効率を確認することによって地域特性を把握し、交換時期の目安を付けておくことが望ましい。コンバータ温度が設定どおりか変換効率と併せて確認する。

(4)テレメータ出力の確認

テレメータ伝送出力の確認、調整は校正用ガスによる目盛校正を実施する際に併せて行い、校正用ガス濃度に相当する伝送出力を電圧計又は電流計により確認する。

(5)ガス漏れの確認

測定機の各流路について、点検又は交換等を行った場合は、ガス漏れがないことの確認を行う。ガス漏れの確認には減圧方式と加圧方式がある。具体的な確認方法は機種によって注意点が異なるので取扱説明書による。

(6)故障対策

測定機が正常に作動しない場合は表 2-3 に基づいて故障と思われる箇所を判断し、使用者が処理できる範囲内で対応する。

表２－２　化学発光方式二酸化窒素自動測定機の保守点検要領（１）

管理項目			基準	始動時	管理周期						実施方法	備考
					1週	2週	1月	3月	6月	1年		
対象		項目										
試料大気導入部	試料大気導入管	1. 内面汚れ	汚れが顕著でないこと	○			○	□		□	目視、交換	
		2. 折れ	折れがないこと	○			○				目視	
		3. 接続部の漏れ	漏れがないこと	○			○				漏れ試験	
本体	フィルター（ｻﾝﾌﾟﾙﾗｲﾝ）	1. 汚れ 目詰まり 2. 清掃	目詰まりがないこと ホルダ内部	○	□	□		○			目視、交換	所定のﾌｨﾙﾀｰを用いる
	流量計	1. 動作	内面の汚れがないこと ﾌﾛｰﾄのひっかかりがないこと	○				○	○		目視、洗浄	
		2. 流量表示	設定流量範囲内であること	○	○	○					目視、流量調整ﾌﾟﾗｰﾑの確認	
	圧力計	圧力表示	設定圧力範囲内であること	○	○	○					目視、圧力調整ﾌﾟﾗｰﾑの確認	
	ｶﾞｽ流量制御部	圧力、流量	規定値であること	○			○	○			毛細管、ｵﾘﾌｨｽの詰まり、圧力調整器等の動作を圧力計、流量計により確認	規定値と違いがあれば流路図を参考にして原因を調べる（漏れ、詰まり等）
	フィルター（その他のﾗｲﾝ）	1. 汚れ 目詰まり 2. 清掃	目詰まりがないこと ホルダ内部	○				○	□	□ ○	目視、交換	
	吸引ﾎﾟﾝﾌﾟ	1. 動作	異常音、異常振動がないこと	○			○				目視	
		2. 流量	設定流量が吸引できること	○				○		□	ﾀﾞｲﾔﾌﾗﾑ、ﾊﾞﾙﾌﾞ等の交換	
	切換弁	動作	NO_x測定ﾗｲﾝ、NO測定ﾗｲﾝの切替導入が可能なこと	○				○			切換操作等により確認	
	ｵｿﾞﾝ発生用除湿器	交換	乾燥剤の交換				○				定期的に交換	自動再生方式の機種はその動作の点検を行う

○点検（調整、清掃含む）
□交換又は補充

表２－２　化学発光方式二酸化窒素自動測定機の保守点検要領（２）

管理項目			基準	始動時	管理周期						実施方法	備考
	対象	項目			1週	2週	1月	3月	6月	1年		
本体	ｵｿﾞﾝ処理器	交換	吸着剤、触媒の交換						□	□	定期的に交換	
	NO_2→NO ｺﾝﾊﾞｰﾀ	1. 温度	設定温度範囲内であること	○	○		○				目視	
		2. ｺﾝﾊﾞｰﾀ効率	95%以上であること					○		○	NO、NO_2ｶﾞｽで点検	必要と思われる時に実施
		3. 交換	ユニットの交換							□	定期的に交換	
	反応槽	清掃	汚れのないこと							○	他の原因を点検後反応槽（ｾﾙ窓、ｾﾙ壁面等）を清掃	
	光電測光部	温度	温度制御（検出器部、流量調整部、PMTｸｰﾗｰ等）が正常動作していること	○			○			○	目視	
総合調整	ｾﾞﾛ校正	機能	ｾﾞﾛ点調整が可能なこと 前回校正時より±4ppb 以下	○	○	○					ｾﾞﾛｶﾞｽを導入し指示が安定した後、ｾﾞﾛ校正	
	ｽﾊﾟﾝ校正	機能	ｽﾊﾟﾝ調整が可能なこと 前回校正時より±4%以下	○		○	○				ｽﾊﾟﾝｶﾞｽを導入し指示が安定した後、ｽﾊﾟﾝ校正	
	繰返し性の確認	機能	最大目盛値の±２%	○				○	○		各々３回導入	偏差確認
	直線性の確認	機能	最大目盛値の±４%	○					○	○	25、50、75%付近のガス導入	偏差確認

○点検（調整、清掃含む）
□交換又は補充

表２－３　化学発光方式二酸化窒素自動測定機の故障対策

番号	現象	対象事項	点検事項	対策
1	試料大気採取流量の減少	試料大気導入管 空気漏れ 試料大気吸引ポンプ	導入管の折れ、詰まりの有無 導入管部と本体部との接続部分の空気漏れの有無 ポンプ動作	清掃、洗浄又は交換 増し締め、部品交換 清掃又はダイヤフラム弁等の部品交換
2	指示値が振れない、又は０ppm付近	電源、電気回路 ガス流路 オゾン発生器 検出部	電圧、コネクタ接触不良、ヒューズの確認 サンプル、オゾン発生流路の圧力、流量確認 電源、オゾン発生管（UVランプ等） 光検出器(PMT 等)、高圧電源、電気回路	正常に戻す、交換 不良個所の修正又は交換 交換又はメーカーによる処置 交換又はメーカーによる処置
3	指示値が異常に低い	レンジ設定 ガス流量 試料流路 オゾン発生器 反応槽 ドリフト	測定レンジの正しい設定 サンプル、オゾン発生流路の圧力、流量確認 流路に詰まり オゾン発生用除湿器の劣化又はオゾン発生能力の低下 セル窓、セル壁面の汚れ 校正 校正値の確認（ゼロ係数、スパン係数等）	調整 毛細管、オリフィス、ポンプ、圧力調整器の修理又は交換 水抜き、乾燥 乾燥剤、オゾン発生管（UVランプ等）の交換 清掃 再校正 校正値の呼び出し
4	指示値が異常に高い	ドリフト	校正 校正値の確認（ゼロ係数、スパン係数等）	再校正 校正値の呼び出し
5	ノイズが大	ガス流路 オゾン発生器 検出部	サンプル、オゾン発生流路のリーク及び圧力、流量確認 オゾン発生用除湿器の劣化又はオゾン発生能力の低下 光検出器(PMT 等)、高圧電源、電気回路、PMTクーラ	正常に戻す、交換 乾燥剤、オゾン発生管（UVランプ等）の交換 交換又はメーカーによる処置
6	NO_2指示値が低い	切替弁 コンバータ ドリフト	動作の確認 コンバータ温度、使用期間、コンバータ効率確認 NO_xライン、NOラインともにゼロ点・スパンの確認	清掃又は交換 正常に戻す、交換 ゼロガス、NOスパンガスにて両ライン校正
7	アラームの発生	各項目	各項目毎に取扱説明書に記載されている内容について点検、及びアラーム検出用センサの動作確認	正常に戻す 交換又はメーカーによる処置